

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. März 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/19929 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09C 3/06, 3/08, 3/10, 3/12, B22F 1/00, C22C 33/02, B22F 3/02

(74) Anwalt: NOBBE, Matthias; Viering, Jentschura & Partner, Steinsdorfstrasse 6, 80538 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08626

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, IN, JP, KR, PL, RU, TR, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. September 2000 (04.09.2000)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(30) Angaben zur Priorität:
199 43 510.3 10. September 1999 (10.09.1999) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMETALL GES.M.B.H. [AT/AT]; Kärntner Strasse 7, A-1010 Wien (AT).

ATX

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÜNER, Ronald [AT/AT]; Gerbergasse 11, A-9500 Villach (AT).



(54) Title: SURFACE-MODIFIED MANGANESE SULFIDE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: OBERFLÄCHENMODIFIZIERTES MANGANSULFID. VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SOWIE DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to surface-modified manganese sulfide which is obtained by providing manganese sulfide in powder form, adding 0.01 to 10 wt. % of a coating agent in relation to the weight of the manganese sulfide used and mixing the mixture for a long enough period to ensure that said mixture is homogeneous.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenbeschichtetes Mangansulfid, das dadurch erhältlich ist, dass pulverförmiges Mangansulfid vorgelegt wird, ein Beschichtungsmittel in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfides, zugegeben wird und die Mischung über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.

WO 01/19929 A1



1974

PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

Internationales Aktenzeichen

Internationales Anmelde datum

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)
(max. 12 Zeichen)
P 19748

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Oberflächenmodifiziertes Mangansulfid, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

CHEMETALL GES.M.B.H.
Kärntner Straße 7
1010 Wien
Österreich

Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:

Telefaxnr.:

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat):
ATSitz oder Wohnsitz (Staat):
AT

Diese Person ist Anmelder alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika nur die Vereinigten Staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Dr. Hüner, Ronald
Gerbergasse 11
9500 Villach
Österreich

Diese Person ist:

 nur Anmelder Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)Staatsangehörigkeit (Staat):
ATSitz oder Wohnsitz (Staat):
AT

Diese Person ist Anmelder alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika nur die Vereinigten Staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: Anwalt gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

Dr. Nobbe, Matthias
Viering, Jentschura & Partner
Steinsdorfstraße 6
80538 München
Deutschland

Telefonnr.:
+49/89/2106970

Telefaxnr.:
+49/89/21069757

Fernschreibnr.:

Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

Regionales Patent

AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mosambik, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist

EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist

EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist

OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

<input type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate	<input type="checkbox"/> LC Saint Lucia
<input type="checkbox"/> AG Antigua und Barbuda	<input type="checkbox"/> LK Sri Lanka
<input type="checkbox"/> AL Albanien	<input type="checkbox"/> LR Liberia
<input type="checkbox"/> AM Armenien	<input type="checkbox"/> LS Lesotho
<input type="checkbox"/> AT Österreich	<input type="checkbox"/> LT Litauen
<input type="checkbox"/> AU Australien	<input type="checkbox"/> LU Luxemburg
<input type="checkbox"/> AZ Aserbaidschan	<input type="checkbox"/> LV Lettland
<input type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina	<input type="checkbox"/> MA Marokko
<input type="checkbox"/> BB Barbados	<input type="checkbox"/> MD Republik Moldau
<input type="checkbox"/> BG Bulgarien	<input type="checkbox"/> MG Madagaskar
<input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien	<input type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien
<input type="checkbox"/> BY Belarus	<input type="checkbox"/> MN Mongolei
<input type="checkbox"/> BZ Belize	<input type="checkbox"/> MW Malawi
<input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada	<input type="checkbox"/> MX Mexiko
<input type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein	<input type="checkbox"/> MZ Mosambik
<input type="checkbox"/> CN China	<input type="checkbox"/> NO Norwegen
<input type="checkbox"/> CR Costa Rica	<input type="checkbox"/> NZ Neuseeland
<input type="checkbox"/> CU Kuba	<input checked="" type="checkbox"/> PL Polen
<input type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik	<input type="checkbox"/> PT Portugal
<input type="checkbox"/> DE Deutschland	<input type="checkbox"/> RO Rumänien
<input type="checkbox"/> DK Dänemark	<input checked="" type="checkbox"/> RU Russische Föderation
<input type="checkbox"/> DM Dominica	<input type="checkbox"/> SD Sudan
<input type="checkbox"/> DZ Algerien	<input type="checkbox"/> SE Schweden
<input type="checkbox"/> EE Estland	<input type="checkbox"/> SG Singapur
<input type="checkbox"/> ES Spanien	<input type="checkbox"/> SI Slowenien
<input type="checkbox"/> FI Finnland	<input type="checkbox"/> SK Slowakei
<input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich	<input type="checkbox"/> SL Sierra Leone
<input type="checkbox"/> GD Grenada	<input type="checkbox"/> TJ Tadschikistan
<input type="checkbox"/> GE Georgien	<input type="checkbox"/> TM Turkmenistan
<input type="checkbox"/> GH Ghana	<input checked="" type="checkbox"/> TR Türkei
<input type="checkbox"/> GM Gambia	<input type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago
<input type="checkbox"/> HR Kroatien	<input type="checkbox"/> TZ Vereinigte Republik Tansania
<input type="checkbox"/> HU Ungarn	<input type="checkbox"/> UA Ukraine
<input type="checkbox"/> ID Indonesien	<input type="checkbox"/> UG Uganda
<input type="checkbox"/> IL Israel	<input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika
<input checked="" type="checkbox"/> IN Indien	<input type="checkbox"/> UZ Usbekistan
<input type="checkbox"/> IS Island	<input type="checkbox"/> VN Vietnam
<input checked="" type="checkbox"/> JP Japan	<input type="checkbox"/> YU Jugoslawien
<input type="checkbox"/> KE Kenia	<input type="checkbox"/> ZA Südafrika
<input type="checkbox"/> KG Kirgisistan	<input type="checkbox"/> ZW Simbabwe
<input type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea	
<input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea	
<input type="checkbox"/> KZ Kasachstan	

Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung (einschließlich der Gebühren) muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

Feld Nr. VI PRIORITYANSPRUCH		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		nationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 10/09/1999	199 43 510.3	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				

Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)

* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchenbehörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden): ISA /	Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist): Datum (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen	Staat (oder regionales Amt)
--	---	--------------	-----------------------------

Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern:	Dieser internationale Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:
Antrag : 3	1. <input type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung
Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil) : 9	2. <input type="checkbox"/> Gesonderte unterzeichnete Vollmacht
Ansprüche : 3	3. <input type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):
Zusammenfassung : 1	4. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
Zeichnungen :	5. <input type="checkbox"/> Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet:
Sequenzprotokollteil der Beschreibung :	6. <input type="checkbox"/> Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
Blattzahl insgesamt : 16	7. <input type="checkbox"/> Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material
	8. <input type="checkbox"/> Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form
	9. <input type="checkbox"/> Sonstige (einzelne aufführen):

Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.): Sprache, in der die internationale Anmeldung DE eingereicht wird:

Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.

01/09/2009

(Dr. Matthias Nohde, Patentanwalt)

Vom Anmeldeamt auszufüllen

1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	2. Zeichnungen eingegangen: <input type="checkbox"/>
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	<input type="checkbox"/> nicht eingegangen:
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchengebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen

Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:

Oberflächenmodifiziertes Mangansulfid, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft oberflächenmodifiziertes Mangansulfid, 5 ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie die Verwendung des oberflächenmodifizierten Mangansulfids als Presshilfsmittel sowie als Zusatzstoff beim Sintern von Formteilen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Sinterpulver, das einen Gehalt des oberflächenmodifizierten Mangansulfids 10 enthält, ein Verfahren zur Herstellung eines Formlings unter Verwendung des erfindungsgemäßen Sinterpulvers sowie ein durch das Verfahren erhältliches Formteil.

Die maschinelle, insbesondere spanende Bearbeitung von 15 gesinterten Formteilen ist aufgrund des Werkzeugverschleißes oft recht schwierig und wird durch die Zugabe von Sulfiden erleichtert. Als besonders geeigneter Zusatzstoff für das Sintern hat sich Mangansulfid (MnS) erwiesen, da es wegen seiner thermischen Stabilität ohne thermische Zersetzung am 20 Sinterprozeß teilnehmen kann. Hierzu muß das Mangansulfid in möglichst feinverteilter Form in das Sinterpulver eingebracht werden. So wird im US Patent 3,705,020 eine Partikelgröße des Mangansulfids von 10 bis 100 μm , vorzugsweise 30 bis 40 μm genannt und gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 0 183 666 25 beträgt die Partikelgröße 10 μm oder weniger. Eine geringe Partikelgröße ermöglicht eine homogenerer Einmischung des Sulfides und die Fertigung mechanisch stabilerer Formteile. Insbesondere wird die Ausbildung von Rissen gemindert.

30 Die geringe Partikelgröße und die damit einhergehende große Oberfläche des Mangansulfids begünstigt allerdings seine Reaktion an, insbesondere, feuchter Luft zu MnO , MnO_2 und MnSO_4 und damit auch die Verklumpung zu größeren Partikel oder Agglomeraten. Dieses Verhalten bedingt nicht nur Probleme bei 35 der Lagerung, sondern bei der Verwendung des Mangansulfids als Sinteradditiv führt die Verklumpung dann zu Gefügeschwächung in den fertigen Formteilen. Insbesondere bei mechanischer und

thermischer Belastung folgt dann die Ausbildung von Rissen und die Zerstörung des Formteils.

5 Im US Patent 5,768,678 wird nun vorgeschlagen, zur Vermeidung der Oxidation des Mangansulfids eine spezielle mangansulfidhaltige Zusammensetzung als Sinterzusatz zu verwenden. Diese Zusammensetzung wird dabei aus einer Mischung von 50-65 Gew.-% Mangan, 30-38 Gew.-% Schwefel und 5-25% Gew.-% Eisen hergestellt und zu dem zu sinternden Metallpulver in 10 einer Menge von 0,2-2,0 Gew.-% zugegeben. Der Oxidationsschutz wird diesem Patent zufolge dabei durch das Eisen, das in nicht-oxidierter Form vorliegen soll, vermittelt. Nachteilig an dem Sinterzusatz der US 5,768,678 ist jedoch, dass dieser zusätzliche wirkungsloses Eisensulfid enthält und des weiteren 15 eine Oberflächenreaktion lediglich verhindert aber nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil dieses Sinterzusatzes ist seine aufwendige Herstellung.

20 Es besteht daher ein Bedarf an lagerfähigem und leicht erhältlichem Mangansulfid. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein derartiges Mangansulfid bereitzustellen, dass die im Stand der Technik bekannten Merkmale nicht aufweist.

25 Überraschenderweise wurde von den Erfindern gefunden, dass ein solches Mangansulfid erhalten werden kann, dadurch dass pulverförmiges Mangansulfid vorgelegt wird, ein Beschichtungsmittel, das aus einem Wachs, einem Ester einer anorganischen oder organischen Säure oder einem Polymer mit 30 niedrigem Schmelzpunkt oder Mischungen davon ausgewählt wird, in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfids, zugegeben wird und die Mischung über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.

35 Dabei haben die Untersuchungen der Erfinder ergeben, dass der Oxidationsschutz und die Verringerung der Feuchtigkeitsaufnahme

des ansonsten hygroskopischen Materials und die daraus resultierende Agglomeration überraschenderweise schon durch geringe Mengen des Beschichtungsmittel verhindert werden kann.

5 Erfindungsgemäß wird bei der Herstellung des beschichteten Mangansulfid eine Menge an Beschichtungsmittel von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt, von 1,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mangansulfids eingesetzt.

10 Die Beschichtung wird in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt des Beschichtungsmittels im allgemeinen bei einer Temperatur von 20°C bis 150°C durchgeführt. Je nach verwendetem Beschichtungsmittel kann jedoch auch bei einer Temperatur um 15 den Gefrierpunkt (0°C) gearbeitet werden. Vorzugsweise wird bei Raumtemperatur gearbeitet, da dann der Mischer nicht beheizt werden muß. Das Mischen wird üblicherweise für eine Zeitdauer von 1 min bis 60 min, vorzugsweise für 5 min bis 20 min, durchgeführt.

20 Überraschenderweise ist das auf diese Art erhaltene Mangansulfid direkt gebrauchsfertig, d.h. es muß weder für die Lagerung oder noch seine Verwendung weiteren Behandlungsschritten wie einer Trocknung unterworfen werden.

25 Neben der Verwendung als Sinterzusatz zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Sinterformteilen wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass sich das erfundungsgemäß oberflächenmodifizierte Mangansulfid als schmierendes Presshilfsmittel erweist und es deshalb generell 30 als Additiv zur Verbesserung der Verpresseigenschaften eingesetzt werden kann. Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft des erfundungsgemäßen Mangansulfids, die sich gerade im Zusammenhang mit seiner Lagerung und Verwendung als günstig 35 erweist, ist seine Staubfreiheit.

Die Beschichtung des Mangansulfid kann auf jede dem Fachmann

bekannte Art durchgeführt werden. Das Beschichtungsmittel kann in einer konventionellen Mischvorrichtung wie einem Pflugscharmischer oder Taumelmischer als ganzes oder in Intervallen zum Mangansulfid zugegeben werden. Es ist z.B. auch möglich, das Beschichtungsmittel in den Mischbehälter einzusprühen. Erfindungsgemäß kann jedes handelsübliche Mangansulfid, unabhängig von Reinheit oder Partikelgröße verwendet werden. Falls z.B. für die Verwendung als Sinteradditiv notwendig, wird das Mangansulfid vor der Beschichtung noch fein vermahlen, so dass es im allgemeinen eine durchschnittliche Partikelgröße, d.h. einen Durchmesser, von 1 bis 200 μm , vorzugsweise von 1 bis 10 μm , und besonders bevorzugt von ca. 5 bis 10 μm aufweist. Es ist jedoch in diesem Fall auch möglich, größere Partikel zu einzusetzen, solange diese beim späteren Sintern den Formkörpern noch eine ausreichende mechanische Stabilität verleihen.

Als Beschichtungsmaterialien werden erfindungsgemäß Verbindungen bevorzugt, die bei Raumtemperatur entweder flüssig sind oder einen relativ niedrigen Schmelzpunkt unterhalb von 150°C haben. Dadurch ist es, wie oben angedeutet, möglich, bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Mangansulfids ganz ohne oder nur mit schwacher Beheizung des Mischer zu arbeiten.

Für die Verwendung des erfindungsgemäßen Mangansulfids als Sinteradditiv sollten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ferner einen Verdampfungspunkt bei Normaldruck unterhalb von 500°C, vorzugsweise im Bereich ca. 200 bis 300 °C haben und sich während des Aufwärmens der Sintermischung rückstandsfrei zersetzen oder verdampfen, da dadurch die Bildung von möglichen Verunreinigungen im gesinterten Formkörper verringert wird.

Erfindungsgemäß verwendete Beschichtungsmaterialien, die die vorstehend genannten physikalischen Eigenschaften aufweisen, sind vorzugsweise niedrigschmelzende Polymere, Öle einschließlich paraffinischer Öle und Silikonöle, Wachse, einem ein- bis mehrwertigen aliphatischem Alkohol mit 2 bis 12



Kohlenstoffatomen, organische und anorganische Ester, im letzteren Fall speziell Phosphorsäureester.

Unter Wachsen im Sinne der Erfindung werden zum einen die Ester
5 höherer geradkettiger Fettsäuren wie Palmitinsäure,
Hexaeicosansäure mit höheren geradkettigen, einwertigen
Alkoholen wie Palmitylalkohol, Stearylalkohol oder Octadec-9-
en-1-ol verstanden. Zum anderen werden als Wachse im Sinne der
10 Erfindung auch diejenigen Stoffe verstanden, die meist
natürlicher Herkunft sind, die teilweise oder überwiegend die
vorstehend genannten Fettsäureester enthalten, und die oberhalb
von etwa 30°C bis 40°C ohne Zersetzung in einen
schmelzflüssigen, niederviskosen Zustand übergehen. Beispiel
solcher Wachse sind Japanwachs, Lanolin oder Bienenwachs.
15
Weiterhin fallen unter den Begriff Wachse hier auch
synthetische Polymere mit wachsartigem Charakter wie die
sogenannten Polyolefinwachse. Beispiele für solche
synthetischen Polymere, die in der vorliegenden Erfindung
20 Anwendung finden, sind niedermolekulare Polyethylenglykole und
Polypropylenglykole.

Unter Ölen werden in der vorliegenden Erfindung zum einen
25 aliphatische Öle auf Mineralölbasis wie die paraffinischen Öle
verstanden. Die aliphatischen Öle besitzen vorzugsweise eine
Kettenlänge von 6 bis 20 Kohlenstoffatomen. Weiterhin umfaßt
der Begriff Öl auch synthetische Öle wie die Siliconöle, wie
sie dem Fachmann als Oberbegriff u.a. für klare, farblose,
30 hydrophobe Flüssigkeiten mit Stockpunkten von ca. -80 bis -40
°C von linearen Polydimethylsiloxanen und
Polymethylphenylsiloxanen bekannt sind.

Unter einem niedrigschmelzenden Polymer werden hier diejenigen
35 Verbindungen verstanden, die aus Makromolekülen bestehen und
einen Schmelzpunkt von unter 150°C und eine
Verdampfungstemperatur von unterhalb von 500°C bei Normaldruck
besitzen. Bevorzugte Vertreter dieser Verbindungsklasse sind

Polyester, Polyamide und polyaliphatische Verbindungen.

Erfindungsgemäß können als Beschichtungsmittel auch Ester anorganischer oder organischen Säuren verwendet werden.

5 Bevorzugte anorganische Säuren sind Phosphorsäure und Schwefelsäure, erfundungsgemäß können aber auch andere Säuren wie schweflige Säure, Kohlensäure, ... verwendet werden. Als organische Säuren werden vorzugsweise Ameisensäure und niedere Carbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie z.B. Essigsäure, 10 eingesetzt. Als Esteralkohole werden sowohl aliphatische als auch aromatische Alkohole verwendet. Die aliphatische Alkohole weisen vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 20 C-Atomen auf. Bevorzugte aromatische Alkohole sind die Phenole. Diese können mehrere Hydroxylgruppen oder mehrere aliphatische Substituenten 15 mit einer Kettenlänge von vorzugsweise ein bis sechs C-Atomen aufweisen.

Unter einem ein- bis mehrwertigen aliphatischen Alkohol mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen wird erfundungsgemäß ein solcher 20 Alkohol verstanden, der sich aufgrund seiner Verdampfungs- und Entflammbarkeitseigenschaften für den Einsatz in dem erfundungsgemäßen Verfahren eignet.

25 Als weitere Beschichtungsmittel sind auch aromatische Verbindungen wie Biphenyl etc, geeignet, solange diese Verbindungen, wie auch die übrigen erfundungsgemäß verwendbaren Beschichtungsmittel, sich durch ein rußarmes und rückstandsfreies Abdampfen auszeichnen.

30 Eine bevorzugte Klasse von erfundungsgemäß eingesetzten Beschichtungsmaterialien sind (niederviskose) Ester der Phosphorsäure, insbesondere diejenigen mit längerkettigen aliphatischen Alkoholen mit Kettenlängen zwischen 3 und 15 C-Atomen vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen sowie mit Phenolen oder 35 anderen aromatischen Alkoholen mit Seitenketten von 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen wie Kresole. Diese Verbindungen sind dem Fachmann auch als Weichmacher bekannt.

Beispiele solcher Verbindungen sind Tris-(2-ethylhexyl)-phosphat, Tris(2-butoxyethyl)-phosphat, Triphenylphosphat oder Diphenylkresylphosphat. Diphenylkresylphosphat ist ein besonders geeigneter Vertreter dieser Verbindungsklasse, da es

5 untoxisch, bei Raumtemperatur flüssig sowie niederviskos ist, bei ca. 230 °C verdampft und zudem rußfrei verbrennt. Ein weiterer Vorteil von Diphenylkresylphosphat ist seine relativ temperaturunabhängige Viskosität.

10 Für den Einsatz als Sinterzusatz haben die Untersuchungen der Erfinder ergeben, dass ein derartig oberflächenmodifiziertes Mangansulfid die maschinelle, insbesondere die spanende Bearbeitung von gesinterten Formteilen verbessert, wenn es in ein Sinterpulver in der Menge von 0,1 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%,

15 vorzugsweise von 0,2 bis 0,6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Sinterpulvers, eingebracht wird.

Folglich richtet sich eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung auch auf ein Sinterpulver, das durch

20 einen Gehalt des erfindungsgemäßen Mangansulfids gekennzeichnet ist

Für die Verwendung als Zusatz beim Sintern wird das

25 Mangansulfid vorzugsweise vor der Zugabe zu dem ausgewählten Metallpulver auf die oben geschilderte Art mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln behandelt. Allerdings ist es im Rahmen der Erfindung auch möglich, zuerst unmodifiziertes Mangansulfid mit dem zu sinternden Metallpulver zu vermischen und anschließend das

30 Beschichtungsmittel zu der Sintermischung zu geben

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft daher ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines Formlings unter Verwendung des erfindungsgemäßen Sinterpulvers,

35 wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:

a) Verdichten des Sinterpulvers in einer Sinterform, die eine der Endkontur des fertigen Formteiles entsprechende Innenform

besitzt;

b) Aufheizen der Grünlinge auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur des zur Herstellung des Mangansulfides verwendeten Beschichtungsmittels, und, falls notwendig, Halten der Grünlinge bei dieser Temperatur über einen Zeitraum, der ausreicht, eine vollständige Verdampfung des Beschichtungsmittels zu gewährleisten;

c) Sintern der Grünlinge aus Schritt b);

d) Entnehmen der abgekühlten Formteile aus der Sinterform.

10

Eine weitere Ausführungsform umfaßt somit ein Formteil, das nach dem vorstehend erläuterten erfindungsgemäßen Herstellungs/Sinterverfahren erhältlich ist.

15

Die vorliegende Erfindung soll anhand eines nicht einschränkenden Beispiels näher veranschaulicht werden.

Beispiel 1: Herstellung von oberflächenmodifiziertem Mangansulfid

20

Zu 2000 g Mangansulfid, das einen Korndurchmesser v on 4,96 μm (D50) aufwies, wurden 20 g flüssiges Diphenylkresylphosphat in einem Lödige-Mischer zugesetzt. Anschließend wurde der Ansatz bei 25°C für 20 min durchmischt.

25

Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit

Das in Beispiel 1 erhaltene, mit 1 % Diphenylkresylphosphat behandelte Mangansulfid wurde zusammen mit unbeschichtetem Mangansulfid gleichen Korndurchmessers, d.h. gemäß EP 0 183

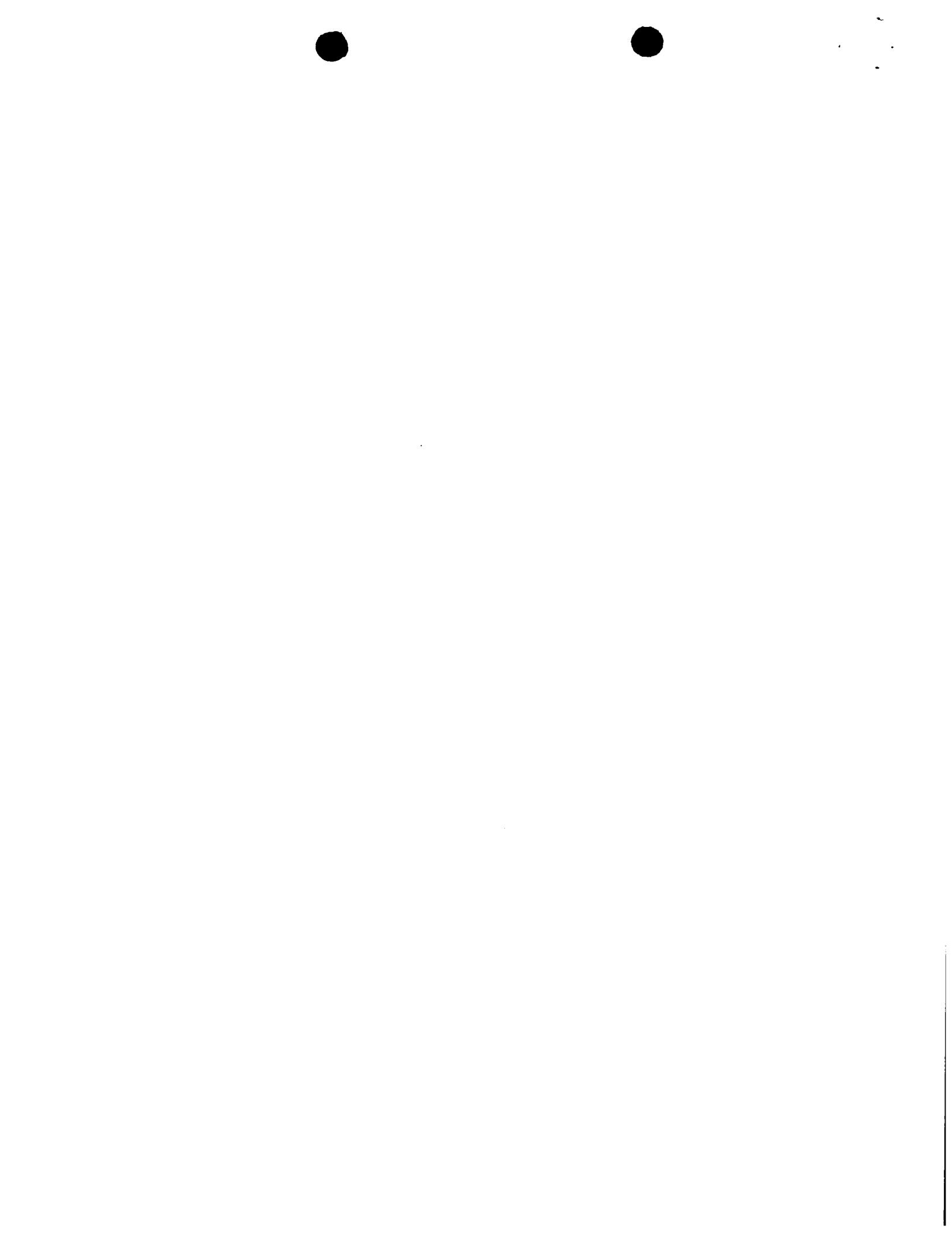
30

666, (Beispiel 2) sowie einer Mangansulfidzusammensetzung gemäß US 5,768,678 (Beispiel 3) in einer Atmosphäre von 75% Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur für 6 Tage gelagert.

Anschließend wurde für jede Probe das Ausmaß der Oxidation des Mangansulfids an der Oberfläche zu MnO , MnO_2 und MnSO_4 (gemäß

35

den schematischen Reaktionen $\text{MnS} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{MnO}; \text{MnO}_2; \text{MnSO}_4$) durch Messung der Gewichtszunahme bestimmt (Tabelle 1).



Tab. 1 Gewichtszunahme nach 6 Tagen

Beispiel	Mangansulfid	Korngröße D50 (µm)	Gewichtszu- nahme (%)
1	Erfindungsgemäßes MnS	4,69	0,2
2	Unbeschichtetes MnS	4,49	25,8 %
5	MnS mit 10 % FeS-	7,98	11,1
3	Anteil		

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, nimmt das erfindungsgemäß beschichtete Mangansulfid signifikant weniger Feuchtigkeit auf als das unbeschichtete Material oder die Mangansulfidzusammensetzung der US 5,768,678. Damit übereinstimmend ist das erfindungsgemäße Material nach 10 Wochen immer noch ein feines, rieselfähiges Pulver ohne Agglomerate, während sich das unbeschichtete Mangansulfid durch die Feuchtigkeitsaufnahme und Bildung von Braunstein in dieser Zeit zu einem grobkörnigen, dunklen Produkt verändert hat.

Patentansprüche

1. Oberflächenbeschichtetes Mangansulfid, dadurch erhältlich, daß pulverförmiges Mangansulfid vorgelegt wird, ein
5 Beschichtungsmittel, das vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus einem Wachs, einem Ester einer anorganischen oder organischen Säure, einem Öl, einem niedrigschmelzenden Polymer, einem ein- bis mehrwertigen aliphatischen Alkohol mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon besteht, in
10 einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfides, zugegeben wird und die Mischung über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.
- 15 2. Mangansulfid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige Mangansulfid eine Partikelgröße von 1 bis 200 μm , vorzugsweise 1 bis 10 μm aufweist.
- 20 3. Mangansulfid nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das niedrigschmelzende Polymer einen Schmelzpunkt unter 150°C aufweist und ein Polyester, Polyamid oder eine polyaliphatische Verbindung ist.
- 25 4. Mangansulfid nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester der anorganischen Säure ein Phosphorsäureester ist.
- 30 5. Mangansulfid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphorsäureester Diphenylkresylphosphat oder Triphenylphosphat ist.
6. Mangansulfid nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Öl ein paraffinisches Öl oder ein Silikonöl ist.
- 35 7. Verfahren zur Herstellung von oberflächenbeschichtetem Mangansulfid (MnS), dadurch gekennzeichnet, daß pulverförmiges Mangansulfid vorgelegt wird, ein Beschichtungsmittel, das aus

der Gruppe ausgewählt wird, die aus einem Wachs, einem Ester einer anorganischen oder organischen Säure, einem Öl, einem niedrigschmelzenden Polymer, einem ein- bis mehrwertigen aliphatischem Alkohol mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder 5 Mischungen davon besteht, in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfides, zugegeben wird und die Mischung über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.

10

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Mangansulfid eine Partikelgröße von 1 bis 200 μm , vorzugsweise von 1 bis 10 μm aufweist.

15

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfids, zugegeben wird.

20

10. Verfahren nach einem der Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester der anorganischen Säure ein Phosphorsäureester ist.

25

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester der Phosphorsäure Diphenylkresylphosphat oder Triphenylphosphat ist.

30

12. Verwendung des Mangansulfids gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Additiv zur Verbesserung der Verpresseigenschaften von Pulvermischungen.

13. Verwendung des Mangansulfids gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Additiv zu Sinterpulvern zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit des Sinterformteil.

35

14. Sinterpulver, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mangansulfid nach einem der Ansprüche 1-6.

15. Verfahren zur Herstellung eines Formlings unter Verwendung des Sinterpulvers nach Anspruch 14, das die folgenden Schritte umfaßt:

a) Verdichten des Sinterpulvers in einer Sinterform, die eine der Endkontur des fertigen Formteiles entsprechende Innenform besitzt;

b) Aufheizen der Grünlinge auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur des zur Herstellung des Mangansulfides verwendeten Beschichtungsmittels, und, falls notwendig, Halten 10 der Grünlinge bei dieser Temperatur über einen Zeitraum, der ausreicht, eine vollständige Verdampfung des Beschichtungsmittels zu gewährleisten;

c) Sintern der Grünlinge aus Schritt b);

d) Entnehmen der abgekühlten Formteile aus der Sinterform.

15

16. Formteil, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 15.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenbeschichtetes Mangansulfid, das dadurch erhältlich ist, dass pulverförmiges Mangansulfid vorgelegt wird, ein Beschichtungsmittel in einer 5 Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfides, zugegeben wird und die Mischung über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.



Dk

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

PCT

An
Viering, Jentschura & Partner
z.H. NOBBE, M.
Steinsdorfstr. 6
80538 München
GERMANY

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERMITTLUNG DES
INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS
ODER DER ERKLÄRUNG

(Regel 44.1 PCT)

*18.01.2001
UV 31. PCT*

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P 19748	Absendedatum (Tag/Monat/Jahr) <i>18.01.2001</i>
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08626	WEITERES VORGEHEN siehe Punkte 1 und 4 unten Internationales Anmelddatum (Tag/Monat/Jahr) 04/09/2000
Anmelder CHEMETALL GES.M.B.H	

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der internationale Recherchenbericht erstellt wurde und ihm hiermit übermittelt wird.

Einreichung von Änderungen und einer Erklärung nach Artikel 19:
Der Anmelder kann auf eigenen Wunsch die Ansprüche der internationalen Anmeldung ändern (siehe Regel 46):

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Die Frist zur Einreichung solcher Änderungen beträgt üblicherweise zwei Monate ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts; weitere Einzelheiten sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

Wo sind Änderungen einzureichen?

Unmittelbar beim Internationalen Büro der WIPO, 34, CHEMIN des Colombettes, CH-1211 Genf 20,
Telefaxnr.: (41-22) 740.14.35

Nähere Hinweise sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

2. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird und daß ihm hiermit die Erklärung nach Artikel 17(2)a) übermittelt wird.

3. Hinsichtlich des Widerspruchs gegen die Entrichtung einer zusätzlichen Gebühr (zusätzlicher Gebühren) nach Regel 40.2 wird dem Anmelder mitgeteilt, daß

der Widerspruch und die Entscheidung hierüber zusammen mit seinem Antrag auf Übermittlung des Wortlauts sowohl des Widerspruchs als auch der Entscheidung hierüber an die Bestimmungsämter dem Internationalen Büro übermittelt worden sind.

noch keine Entscheidung über den Widerspruch vorliegt; der Anmelder wird benachrichtigt, sobald eine Entscheidung getroffen wurde.

4. **Weiteres Vorgehen:** Der Anmelder wird auf folgendes aufmerksam gemacht:

Kurz nach Ablauf von 18 Monaten seit dem Prioritätsdatum wird die internationale Anmeldung vom Internationalen Büro veröffentlicht. Will der Anmelder die Veröffentlichung verhindern oder auf einen späteren Zeitpunkt verschieben, so muß gemäß Regel 90-1 bis 90-3 vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung eine Erklärung über die Zurücknahme der internationalen Anmeldung oder des Prioritätsanspruchs beim Internationalen Büro eingehen.

Innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum ist ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung einzureichen, wenn der Anmelder den Eintritt in die nationale Phase bis zu 30 Monaten seit dem Prioritätsdatum (in manchen Ämtern sogar noch länger) verschieben möchte.

Innerhalb von 20 Monaten seit dem Prioritätsdatum muß der Anmelder die für den Eintritt in die nationale Phase vorgeschriebenen Handlungen vor allen Bestimmungsämtern vornehmen, die nicht innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum in der Anmeldung oder einer nachträglichen Auswahlserklärung ausgewählt wurden oder nicht ausgewählt werden konnten, da für sie Kapitel II des Vertrages nicht verbindlich ist.

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Toñi Muñoz-Manneken
---	--

ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220

Diese Anmerkungen sollen grundlegende Hinweise zur Einreichung von Änderungen gemäß Artikel 19 geben. Diesen Anmerkungen liegen die Erfordernisse des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT), der Ausführungsordnung und der Verwaltungsrichtlinien zu diesem Vertrag zugrunde. Bei Abweichungen zwischen diesen Anmerkungen und obengenannten Texten sind letztere maßgebend. Nähere Einzelheiten sind dem PCT-Leitfaden für Anmelder, einer Veröffentlichung der WIPO, zu entnehmen.
Die in diesen Anmerkungen verwendeten Begriffe "Artikel", "Regel" und "Abschnitt" beziehen sich jeweils auf die Bestimmungen des PCT-Vertrags, der PCT-Ausführungsordnung bzw. der PCT-Verwaltungsrichtlinien.

HINWEISE ZU ÄNDERUNGEN GEMÄSS ARTIKEL 19

Nach Erhalt des internationalen Recherchenberichts hat der Anmelder die Möglichkeit, einmal die Ansprüche der internationalen Anmeldung zu ändern. Es ist jedoch zu betonen, daß, da alle Teile der internationalen Anmeldung (Ansprüche, Beschreibung und Zeichnungen) während des internationalen vorläufigen Prüfungsverfahrens geändert werden können, normalerweise keine Notwendigkeit besteht, Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 einzureichen, außer wenn der Anmelder z.B. zum Zwecke eines vorläufigen Schutzes die Veröffentlichung dieser Ansprüche wünscht oder ein anderer Grund für eine Änderung der Ansprüche vor ihrer internationalen Veröffentlichung vorliegt. Weiterhin ist zu beachten, daß ein vorläufiger Schutz nur in einigen Staaten erhältlich ist.

Welche Teile der internationalen Anmeldung können geändert werden?

Im Rahmen von Artikel 19 können nur die Ansprüche geändert werden.

In der internationalen Phase können die Ansprüche auch nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert (oder nochmals geändert) werden. Die Beschreibung und die Zeichnungen können nur nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert werden.

Beim Eintritt in die nationale Phase können alle Teile der internationalen Anmeldung nach Artikel 28 oder gegebenenfalls Artikel 41 geändert werden.

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Innerhalb von zwei Monaten ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts oder innerhalb von sechzehn Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft. Die Änderungen gelten jedoch als rechtzeitig eingereicht, wenn sie dem Internationalen Büro nach Ablauf der maßgebenden Frist, aber noch vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung (Regel 46.1) zugehen.

Wo sind die Änderungen nicht einzureichen?

Die Änderungen können nur beim Internationalen Büro, nicht aber beim Anmeldeamt oder der internationalen Recherchenbehörde eingereicht werden (Regel 46.2).

Falls ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung eingereicht wurde/wird, siehe unten.

In welcher Form können Änderungen erfolgen?

Eine Änderung kann erfolgen durch Streichung eines oder mehrerer ganzer Ansprüche, durch Hinzufügung eines oder mehrerer neuer Ansprüche oder durch Änderung des Wortlauts eines oder mehrerer Ansprüche in der eingereichten Fassung.

Für jedes Anspruchsblatt, das sich aufgrund einer oder mehrerer Änderungen von dem ursprünglich eingereichten Blatt unterscheidet, ist ein Ersatzblatt einzureichen.

Alle Ansprüche, die auf einem Ersatzblatt erscheinen, sind mit arabischen Ziffern zu nummerieren. Wird ein Anspruch gestrichen, so brauchen die anderen Ansprüche nicht neu nummeriert zu werden. Im Fall einer Neunumerierung sind die Ansprüche fortlaufend zu nummerieren (Verwaltungsrichtlinien, Abschnitt 205 b)).

Die Änderungen sind in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Welche Unterlagen sind den Änderungen beizufügen?

Begleitschreiben (Abschnitt 205 b)):

Die Änderungen sind mit einem Begleitschreiben einzureichen.

Das Begleitschreiben wird nicht zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht. Es ist nicht zu verwechseln mit der "Erklärung nach Artikel 19(1)" (siehe unten, "Erklärung nach Artikel 19 (1)").

Das Begleitschreiben ist nach Wahl des Anmelders in englischer oder französischer Sprache abzufassen. Bei englischsprachigen internationalen Anmeldungen ist das Begleitschreiben aber ebenfalls in englischer, bei französischsprachigen internationalen Anmeldungen in französischer Sprache abzufassen.



ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220 (Fortsetzung)

Im Begleitschreiben sind die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen anzugeben. So ist insbesondere zu jedem Anspruch in der internationalen Anmeldung anzugeben (gleichlautende Angaben zu verschiedenen Ansprüchen können zusammengefaßt werden), ob

- i) der Anspruch unverändert ist;
- ii) der Anspruch gestrichen worden ist;
- iii) der Anspruch neu ist;
- iv) der Anspruch einen oder mehrere Ansprüche in der eingereichten Fassung ersetzt;
- v) der Anspruch auf die Teilung eines Anspruchs in der eingereichten Fassung zurückzuführen ist.

Im folgenden sind Beispiele angegeben, wie Änderungen im Begleitschreiben zu erläutern sind:

1. [Wenn anstelle von ursprünglich 48 Ansprüchen nach der Änderung einiger Ansprüche 51 Ansprüche existieren]:
"Die Ansprüche 1 bis 29, 31, 32, 34, 35, 37 bis 48 werden durch geänderte Ansprüche gleicher Numerierung ersetzt; Ansprüche 30, 33 und 36 unverändert; neue Ansprüche 49 bis 51 hinzugefügt."
2. [Wenn anstelle von ursprünglich 15 Ansprüchen nach der Änderung aller Ansprüche 11 Ansprüche existieren]:
"Geänderte Ansprüche 1 bis 11 treten an die Stelle der Ansprüche 1 bis 15."
3. [Wenn ursprünglich 14 Ansprüche existierten und die Änderungen darin bestehen, daß einige Ansprüche gestrichen werden und neue Ansprüche hinzugefügt werden]:
"Ansprüche 1 bis 6 und 14 unverändert; Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt. Oder" Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt; alle übrigen Ansprüche unverändert."
4. [Wenn verschiedene Arten von Änderungen durchgeführt werden]:
"Ansprüche 1-10 unverändert; Ansprüche 11 bis 13, 18 und 19 gestrichen; Ansprüche 14, 15 und 16 durch geänderten Anspruch 14 ersetzt; Anspruch 17 in geänderte Ansprüche 15, 16 und 17 unterteilt; neue Ansprüche 20 und 21 hinzugefügt."

"Erklärung nach Artikel 19(1)" (Regel 46.4)

Den Änderungen kann eine Erklärung beigefügt werden, mit der die Änderungen erläutert und ihre Auswirkungen auf die Beschreibung und die Zeichnungen dargelegt werden (die nicht nach Artikel 19 (1) geändert werden können).

Die Erklärung wird zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht.

Sie ist in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Sie muß kurz gehalten sein und darf, wenn in englischer Sprache abgefaßt oder ins Englische übersetzt, nicht mehr als 500 Wörter umfassen.

Die Erklärung ist nicht zu verwechseln mit dem Begleitschreiben, das auf die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen hinweist, und ersetzt letzteres nicht. Sie ist auf einem gesonderten Blatt einzurichten und in der Überschrift als solche zu kennzeichnen, vorzugsweise mit den Worten "Erklärung nach Artikel 19 (1)".

Die Erklärung darf keine herabsetzenden Äußerungen über den internationalen Recherchenbericht oder die Bedeutung von in dem Bericht angeführten Veröffentlichungen enthalten. Sie darf auf im internationalen Recherchenbericht angeführte Veröffentlichungen, die sich auf einen bestimmten Anspruch beziehen, nur im Zusammenhang mit einer Änderung dieses Anspruchs Bezug nehmen.

Auswirkungen eines bereits gestellten Antrags auf internationale vorläufige Prüfung

Ist zum Zeitpunkt der Einreichung von Änderungen nach Artikel 19 bereits ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt worden, so sollte der Anmelder in seinem Interesse gleichzeitig mit der Einreichung der Änderungen beim internationalen Büro auch eine Kopie der Änderungen bei der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde einreichen (siehe Regel 62.2 a), erster Satz).

Auswirkungen von Änderungen hinsichtlich der Übersetzung der internationalen Anmeldung beim Eintritt in die nationale Phase

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß bei Eintritt in die nationale Phase möglicherweise anstatt oder zusätzlich zu der Übersetzung der Ansprüche in der eingereichten Fassung eine Übersetzung der nach Artikel 19 geänderten Ansprüche an die bestimmten/ausgewählten Ämter zu übermitteln ist.

Nähere Einzelheiten über die Erfordernisse jedes bestimmten/ausgewählten Amts sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P 19748	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08626	Internationales Anmeidedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/09/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 10/09/1999
Anmelder CHEMETALL GES.M.B.H		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

wie vom Anmelder vorgeschlagen

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.



INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08626

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7	C09C/06	C09C/08	C09C/10	C09C/12	B22F1/00
	C22C33/02	B22F3/02			

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C B22F C22C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 264 287 A (HOEGANAES CORP) 20. April 1988 (1988-04-20) Seite 2, Zeile 7 - Zeile 33 Seite 2, Zeile 44 - Zeile 56 Seite 3, Zeile 3 -Seite 3, Zeile 8 ---	1-16
A	US 5 698 005 A (SCHAPIRA JOSEPH ET AL) 16. Dezember 1997 (1997-12-16) Spalte 1, Zeile 1 -Spalte 3, Zeile 64 ---	1-6
A	US 5 768 678 A (CHOPRA KULDIP ET AL) 16. Juni 1998 (1998-06-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 18-35 ----	12-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10. Januar 2001

18/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08626

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 900 856 A (GLACIER GMBH DEVA WERKE ;T & N TECHNOLOGY LTD (GB)) 10. März 1999 (1999-03-10) Absatz '0005! - Absätze '0010!, '0014! -----	12-16
A	US 4 483 905 A (ENGSTROEM ULF F I) 20. November 1984 (1984-11-20) Ansprüche 1-6 -----	1,7

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08626

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0264287	A 20-04-1988	US 4834800	A	30-05-1989
		AT 80571	T	15-10-1992
		AU 605190	B	10-01-1991
		AU 7980487	A	21-04-1988
		BR 8705488	A	24-05-1988
		CA 1318069	A	18-05-1993
		DE 3781760	A	22-10-1992
		DE 3781760	T	07-01-1993
		DK 539487	A	16-04-1988
		ES 2033868	T	01-04-1993
		IN 169921	A	11-01-1992
		JP 1820361	C	27-01-1994
		JP 5027682	B	22-04-1993
		JP 63103001	A	07-05-1988
		KR 9604426	B	03-04-1996
		ZA 8707536	A	18-04-1988
US 5698005	A 16-12-1997	FR 2724851	A	29-03-1996
		AT 165530	T	15-05-1998
		CA 2159065	A	27-03-1996
		DE 69502251	D	04-06-1998
		DE 69502251	T	17-12-1998
		EP 0702999	A	27-03-1996
		ES 2115330	T	16-06-1998
		NO 953784	A	27-03-1996
US 5768678	A 16-06-1998	KEINE		
EP 0900856	A 10-03-1999	KEINE		
US 4483905	A 20-11-1984	SE 427434	B	11-04-1983
		DE 3106976	A	03-12-1981
		ES 500111	D	01-06-1982
		ES 8205367	A	01-10-1982
		FR 2477447	A	11-09-1981
		GB 2071159	A, B	16-09-1981
		IT 1135592	B	27-08-1986
		JP 1597077	C	28-01-1991
		JP 2010201	B	07-03-1990
		JP 56136901	A	26-10-1981
		SE 8001764	A	05-10-1981

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P 19748	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08626	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/09/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 10/09/1999
Anmelder CHEMETALL GES.M.B.H		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

wie vom Anmelder vorgeschlagen

keine der Abb.

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

INTERNATIONALE P. RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08626

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09C3/06 C09C3/08 C09C3/10 C09C3/12 B22F1/00
C22C33/02 B22F3/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C B22F C22C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 264 287 A (HOEGANAES CORP) 20. April 1988 (1988-04-20) Seite 2, Zeile 7 - Zeile 33 Seite 2, Zeile 44 - Zeile 56 Seite 3, Zeile 3 -Seite 3, Zeile 8 ---	1-16
A	US 5 698 005 A (SCHAPIRA JOSEPH ET AL) 16. Dezember 1997 (1997-12-16) Spalte 1, Zeile 1 -Spalte 3, Zeile 64 ---	1-6
A	US 5 768 678 A (CHOPRA KULDIP ET AL) 16. Juni 1998 (1998-06-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 18-35 ---	12-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10. Januar 2001

18/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 900 856 A (GLACIER GMBH DEVA WERKE ; T & N TECHNOLOGY LTD (GB)) 10. März 1999 (1999-03-10) Absatz '0005! - Absätze '0010!, '0014! ---	12-16
A	US 4 483 905 A (ENGSTROEM ULF F I) 20. November 1984 (1984-11-20) Ansprüche 1-6 -----	1,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08626

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0264287	A 20-04-1988	US 4834800	A	30-05-1989	
		AT 80571	T	15-10-1992	
		AU 605190	B	10-01-1991	
		AU 7980487	A	21-04-1988	
		BR 8705488	A	24-05-1988	
		CA 1318069	A	18-05-1993	
		DE 3781760	A	22-10-1992	
		DE 3781760	T	07-01-1993	
		DK 539487	A	16-04-1988	
		ES 2033868	T	01-04-1993	
		IN 169921	A	11-01-1992	
		JP 1820361	C	27-01-1994	
		JP 5027682	B	22-04-1993	
		JP 63103001	A	07-05-1988	
		KR 9604426	B	03-04-1996	
		ZA 8707536	A	18-04-1988	
US 5698005	A 16-12-1997	FR 2724851	A	29-03-1996	
		AT 165530	T	15-05-1998	
		CA 2159065	A	27-03-1996	
		DE 69502251	D	04-06-1998	
		DE 69502251	T	17-12-1998	
		EP 0702999	A	27-03-1996	
		ES 2115330	T	16-06-1998	
		NO 953784	A	27-03-1996	
US 5768678	A 16-06-1998	NONE			
EP 0900856	A 10-03-1999	NONE			
US 4483905	A 20-11-1984	SE 427434	B	11-04-1983	
		DE 3106976	A	03-12-1981	
		ES 500111	D	01-06-1982	
		ES 8205367	A	01-10-1982	
		FR 2477447	A	11-09-1981	
		GB 2071159	A,B	16-09-1981	
		IT 1135592	B	27-08-1986	
		JP 1597077	C	28-01-1991	
		JP 2010201	B	07-03-1990	
		JP 56136901	A	26-10-1981	
		SE 8001764	A	05-10-1981	

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. März 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/19929 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09C 3/06, 3/08, 3/10, 3/12, B22F 1/00, C22C 33/02, B22F 3/02

(74) Anwalt: NOBBE, Matthias; Viering, Jentschura & Partner, Steinsdorfstrasse 6, 80538 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08626

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, IN, JP, KR, PL, RU, TR, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. September 2000 (04.09.2000)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 43 510.3 10. September 1999 (10.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMETALL GES.M.B.H. [AT/AT]; Kärntner Strasse 7, A-1010 Wien (AT).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÜNER, Ronald [AT/AT]; Gerbergasse 11, A-9500 Villach (AT).



(54) Title: SURFACE-MODIFIED MANGANESE SULFIDE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: OBERFLÄCHENMODIFIZIERTES MANGANSULFID, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SO-
WIE DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to surface-modified manganese sulfide which is obtained by providing manganese sulfide in powder form, adding 0.01 to 10 wt. % of a coating agent in relation to the weight of the manganese sulfide used and mixing the mixture for a long enough period to ensure that said mixture is homogeneous.

WO 01/19929 A1

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenbeschichtetes Mangansulfid, das dadurch erhältlich ist, dass pulverförmiges Mangansulfid vorgelegt wird, ein Beschichtungsmittel in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfides, zugegeben wird und die Mischung über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.

Oberflächenmodifiziertes Mangansulfid, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft oberflächenmodifiziertes Mangansulfid, 5 ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie die Verwendung des oberflächenmodifizierten Mangansulfids als Presshilfsmittel sowie als Zusatzstoff beim Sintern von Formteilen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Sinterpulver, 10 das einen Gehalt des oberflächenmodifizierten Mangansulfids enthält, ein Verfahren zur Herstellung eines Formlings unter Verwendung des erfindungsgemäßen Sinterpulvers sowie ein durch das Verfahren erhältliches Formteil.

Die maschinelle, insbesondere spanende Bearbeitung von 15 gesinterten Formteilen ist aufgrund des Werkzeugverschleißes oft recht schwierig und wird durch die Zugabe von Sulfiden erleichtert. Als besonders geeigneter Zusatzstoff für das Sintern hat sich Mangansulfid (MnS) erwiesen, da es wegen 20 seiner thermischen Stabilität ohne thermische Zersetzung am Sinterprozeß teilnehmen kann. Hierzu muß das Mangansulfid in möglichst feinverteilter Form in das Sinterpulver eingebracht werden. So wird im US Patent 3,705,020 eine Partikelgröße des Mangansulfids von 10 bis 100 μm , vorzugsweise 30 bis 40 μm 25 genannt und gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 0 183 666 beträgt die Partikelgröße 10 μm oder weniger. Eine geringe Partikelgröße ermöglicht eine homogenerer Einmischung des Sulfides und die Fertigung mechanisch stabilerer Formteile. Insbesondere wird die Ausbildung von Rissen gemindert.

30 Die geringe Partikelgröße und die damit einhergehende große Oberfläche des Mangansulfids begünstigt allerdings seine Reaktion an, insbesondere, feuchter Luft zu MnO , MnO_2 und MnSO_4 und damit auch die Verklumpung zu größeren Partikel oder Agglomeraten. Dieses Verhalten bedingt nicht nur Probleme bei 35 der Lagerung, sondern bei der Verwendung des Mangansulfids als Sinteradditiv führt die Verklumpung dann zu Gefügeschwächung in den fertigen Formteilen. Insbesondere bei mechanischer und

thermischer Belastung folgt dann die Ausbildung von Rissen und die Zerstörung des Formteils.

5 Im US Patent 5,768,678 wird nun vorgeschlagen, zur Vermeidung der Oxidation des Mangansulfids eine spezielle mangansulfidhaltige Zusammensetzung als Sinterzusatz zu verwenden. Diese Zusammensetzung wird dabei aus einer Mischung von 50-65 Gew.-% Mangan, 30-38 Gew.-% Schwefel und 5-25% Gew.-% Eisen hergestellt und zu dem zu sinternden Metallpulver in 10 einer Menge von 0,2-2,0 Gew.-% zugegeben. Der Oxidationsschutz wird diesem Patent zufolge dabei durch das Eisen, das in nicht-oxidierter Form vorliegen soll, vermittelt. Nachteilig an dem Sinterzusatz der US 5,768,678 ist jedoch, dass dieser zusätzliche wirkungsloses Eisensulfid enthält und des 15 weiteren eine Oberflächenreaktion lediglich vermindert aber nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil dieses Sinterzusatzes ist seine aufwendige Herstellung.

20 Es besteht daher ein Bedarf an lagerfähigem und leicht erhältlichem Mangansulfid. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein derartiges Mangansulfid bereitzustellen, dass die im Stand der Technik bekannten 25 Merkmale nicht aufweist.

Überraschenderweise wurde von den Erfindern gefunden, dass ein solches Mangansulfid erhalten werden kann, dadurch dass 30 pulverförmiges Mangansulfid vorgelegt wird, ein Beschichtungsmittel, das aus einem Wachs, einem Ester einer anorganischen oder organischen Säure oder einem Polymer mit niedrigem Schmelzpunkt oder Mischungen davon ausgewählt wird, in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfids, zugegeben wird und die 35 Mischung über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.

Dabei haben die Untersuchungen der Erfinder ergeben, dass der Oxidationsschutz und die Verringerung der

Feuchtigkeitsaufnahme des ansonsten hygroskopischen Materials und die daraus resultierende Agglomeration überraschenderweise schon durch geringe Mengen des Beschichtungsmittel verhindert werden kann.

5 Erfindungsgemäß wird bei der Herstellung des beschichteten Mangansulfid eine Menge an Beschichtungsmittel von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt, von 1,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des
10 Mangansulfids eingesetzt.

Die Beschichtung wird in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt des Beschichtungsmittels im allgemeinen bei einer Temperatur von 20°C bis 150°C durchgeführt. Je nach verwendetem
15 Beschichtungsmittel kann jedoch auch bei einer Temperatur um den Gefrierpunkt (0°C) gearbeitet werden. Vorzugsweise wird bei Raumtemperatur gearbeitet, da dann der Mischer nicht beheizt werden muß. Das Mischen wird üblicherweise für eine Zeitdauer von 1 min bis 60 min, vorzugsweise für 5 min bis 20 min,
20 durchgeführt.

Überraschenderweise ist das auf diese Art erhaltene Mangansulfid direkt gebrauchsfertig, d.h. es muß weder für die Lagerung oder noch seine Verwendung weiteren
25 Behandlungsschritten wie einer Trocknung unterworfen werden.

Neben der Verwendung als Sinterzusatz zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Sinterformteilen wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass sich das
30 erfindungsgemäß oberflächenmodifizierte Mangansulfid als schmierendes Presshilfsmittel erweist und es deshalb generell als Additiv zur Verbesserung der Verpresseigenschaften eingesetzt werden kann. Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft des erfindungsgemäßen Mangansulfids, die sich gerade im
35 Zusammenhang mit seiner Lagerung und Verwendung als günstig erweist, ist seine Staubfreiheit.

Die Beschichtung des Mangansulfid kann auf jede dem Fachmann bekannte Art durchgeführt werden. Das Beschichtungsmittel kann in einer konventionellen Mischvorrichtung wie einem Pflugscharmischer oder Taumelmischer als ganzes oder in 5 Intervallen zum Mangansulfid zugegeben werden. Es ist z.B. auch möglich, das Beschichtungsmittel in den Mischbehälter einzusprühen. Erfindungsgemäß kann jedes handelsübliche Mangansulfid, unabhängig von Reinheit oder Partikelgröße verwendet werden. Falls z.B. für die Verwendung als 10 Sinteradditiv notwendig, wird das Mangansulfid vor der Beschichtung noch fein vermahlen, so dass es im allgemeinen eine durchschnittliche Partikelgröße, d.h. einen Durchmesser, von 1 bis 200 µm, vorzugsweise von 1 bis 10 µm, und besonders bevorzugt von ca. 5 bis 10 µm aufweist. Es ist jedoch in diesem 15 Fall auch möglich, größere Partikel zu einzusetzen, solange diese beim späteren Sintern den Formkörpern noch eine ausreichende mechanische Stabilität verleihen.

Als Beschichtungsmaterialien werden erfindungsgemäß 20 Verbindungen bevorzugt, die bei Raumtemperatur entweder flüssig sind oder einen relativ niedrigen Schmelzpunkt unterhalb von 150°C haben. Dadurch ist es, wie oben angedeutet, möglich, bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Mangansulfids ganz ohne oder nur mit schwacher Beheizung des 25 Mischer zu arbeiten.

Für die Verwendung des erfindungsgemäßen Mangansulfids als Sinteradditiv sollten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ferner einen Verdampfungspunkt bei 30 Normaldruck unterhalb von 500°C, vorzugsweise im Bereich ca. 200 bis 300 °C haben und sich während des Aufwärmens der Sintermischung rückstandsfrei zersetzen oder verdampfen, da dadurch die Bildung von möglichen Verunreinigungen im gesinterten Formkörper verringert wird.

35 Erfindungsgemäß verwendete Beschichtungsmaterialien, die die vorstehend genannten physikalischen Eigenschaften aufweisen,

sind vorzugsweise niedrigschmelzende Polymere, Öle einschließlich paraffinischer Öle und Silikonöle, Wachse, einem ein- bis mehrwertigen aliphatischem Alkohol mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, organische und anorganische Ester, im 5 letzteren Fall speziell Phosphorsäureester.

Unter Wachsen im Sinne der Erfindung werden zum einen die Ester höherer geradkettiger Fettsäuren wie Palmitinsäure, Hexaeicosansäure mit höheren geradkettigen, einwertigen 10 Alkoholen wie Palmitylalkohol, Stearylalkohol oder Octadec-9-en-1-ol verstanden. Zum anderen werden als Wachse im Sinne der Erfindung auch diejenigen Stoffe verstanden, die meist natürlicher Herkunft sind, die teilweise oder überwiegend die vorstehend genannten Fettsäureester enthalten, und die 15 oberhalb von etwa 30°C bis 40°C ohne Zersetzung in einen schmelzflüssigen, niederviskosen Zustand übergehen. Beispiel solcher Wachse sind Japanwachs, Lanolin oder Bienenwachs.

Weiterhin fallen unter den Begriff Wachse hier auch 20 synthetische Polymere mit wachsartigem Charakter wie die sogenannten Polyolefinwachse. Beispiele für solche synthetischen Polymere, die in der vorliegenden Erfindung Anwendung finden, sind niedermolekulare Polyethylenglykole und Polypropylenglykole.

Unter Ölen werden in der vorliegenden Erfindung zum einen 25 aliphatische Öle auf Mineralölbasis wie die paraffinischen Öle verstanden. Die aliphatischen Öle besitzen vorzugsweise eine Kettenlänge von 6 bis 20 Kohlenstoffatomen. Weiterhin umfaßt der Begriff Öl auch synthetische Öle wie die Siliconöle, wie 30 sie dem Fachmann als Oberbegriff u.a. für klare, farblose, hydrophobe Flüssigkeiten mit Stockpunkten von ca. -80 bis -40 °C von linearen Polydimethylsiloxanen und Polymethylphenylsiloxanen bekannt sind.

Unter einem niedrigschmelzenden Polymer werden hier 35 diejenigen Verbindungen verstanden, die aus Makromolekülen

bestehen und einen Schmelzpunkt von unter 150°C und eine Verdampfungstemperatur von unterhalb von 500°C bei Normaldruck besitzen. Bevorzugte Vertreter dieser Verbindungsklasse sind Polyester, Polyamide und polyaliphatische Verbindungen.

5 Erfindungsgemäß können als Beschichtungsmittel auch Ester anorganischer oder organischen Säuren verwendet werden. Bevorzugte anorganische Säuren sind Phosphorsäure und Schwefelsäure, erfindungsgemäß können aber auch andere Säuren 10 wie schweflige Säure, Kohlensäure,... verwendet werden. Als organische Säuren werden vorzugsweise Ameisensäure und niedere Carbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie z.B. Essigsäure, eingesetzt. Als Esteralkohole werden sowohl 15 aliphatische als auch aromatische Alkohole verwendet. Die aliphatische Alkohole weisen vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 20 C-Atomen auf. Bevorzugte aromatische Alkohole sind die Phenole. Diese können mehrere Hydroxylgruppen oder mehrere 20 aliphatische Substituenten mit einer Kettenlänge von vorzugsweise ein bis sechs C-Atomen aufweisen.

20 Unter einem ein- bis mehrwertigen aliphatischem Alkohol mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen wird erfindungsgemäß ein solcher Alkohol verstanden, der sich aufgrund seiner Verdampfungs- und Entflammbarkeitseigenschaften für den Einsatz in dem 25 erfindungsgemäßen Verfahren eignet.

Als weitere Beschichtungsmittel sind auch aromatische Verbindungen wie Biphenyl etc, geeignet, solange diese 30 Verbindungen, wie auch die übrigen erfindungsgemäß verwendbaren Beschichtungsmittel, sich durch ein rußarmes und rückstandsfreies Abdampfen auszeichnen.

Eine bevorzugte Klasse von erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungsmaterialen sind (niederviskose) Ester der 35 Phosphorsäure, insbesondere diejenigen mit längerkettigen aliphatischen Alkoholen mit Kettenlängen zwischen 3 und 15 C-Atomen vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen sowie mit Phenolen oder

anderen aromatischen Alkoholen mit Seitenketten von 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen wie Kresole. Diese Verbindungen sind dem Fachmann auch als Weichmacher bekannt. Beispiele solcher Verbindungen sind Tris-(2-ethylhexyl)-phosphat, Tris(2-butoxyethyl)-phosphat, Triphenylphosphat oder Diphenylkresylphosphat. Diphenylkresylphosphat ist ein besonders geeigneter Vertreter dieser Verbindungsklasse, da es untoxisch, bei Raumtemperatur flüssig sowie niederviskos ist, bei ca. 230 °C verdampft und zudem rußfrei verbrennt. Ein weiterer Vorteil von Diphenylkresylphosphat ist seine relativ temperaturunabhängige Viskosität.

Für den Einsatz als Sinterzusatz haben die Untersuchungen der Erfinder ergeben, dass ein derartig oberflächenmodifiziertes Mangansulfid die maschinelle, insbesondere die spanende Bearbeitung von gesinterten Formteilen verbessert, wenn es in ein Sinterpulver in der Menge von 0,1 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 0,6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Sinterpulvers, eingebracht wird.

Folglich richtet sich eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung auch auf ein Sinterpulver, das durch einen Gehalt des erfindungsgemäßen Mangansulfids gekennzeichnet ist

Für die Verwendung als Zusatz beim Sintern wird das Mangansulfid vorzugsweise vor der Zugabe zu dem ausgewählten Metallpulver auf die oben geschilderte Art mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln behandelt. Allerdings ist es im Rahmen der Erfindung auch möglich, zuerst unmodifiziertes Mangansulfid mit dem zu sinterenden Metallpulver zu vermischen und anschließend das Beschichtungsmittel zu der Sintermischung zu geben

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft daher ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines Formlings unter Verwendung des erfindungsgemäßen

Sinterpulvers, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:

- a) Verdichten des Sinterpulvers in einer Sinterform, die eine der Endkontur des fertigen Formteiles entsprechende Innenform besitzt;
- b) Aufheizen der Grünlinge auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur des zur Herstellung des Mangansulfides verwendeten Beschichtungsmittels, und, falls notwendig, Halten der Grünlinge bei dieser Temperatur über einen Zeitraum, der ausreicht, eine vollständige Verdampfung des Beschichtungsmittels zu gewährleisten;
- c) Sintern der Grünlinge aus Schritt b);
- d) Entnehmen der abgekühlten Formteile aus der Sinterform.

15 Eine weitere Ausführungsform umfaßt somit ein Formteil, das nach dem vorstehend erläuterten erfindungsgemäßen Herstellungs/Sinterverfahren erhältlich ist.

20 Die vorliegende Erfindung soll anhand eines nicht einschränkenden Beispiel näher veranschaulicht werden.

Beispiel 1: Herstellung von oberflächenmodifiziertem Mangansulfid

25 Zu 2000 g Mangansulfid, das einen Korndurchmesser von 4,96 µm (D50) aufwies, wurden 20 g flüssiges Diphenylkresylphosphat in einem Lödige-Mischer zugesetzt. Anschließend wurde der Ansatz bei 25°C für 20 min durchmischt.

30 Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit

Das in Beispiel 1 erhaltene, mit 1 % Diphenylkresylphosphat behandelte Mangansulfid wurde zusammen mit unbeschichtetem Mangansulfid gleichen Korndurchmessers, d.h. gemäß EP 0 183 666, (Beispiel 2) sowie einer Mangansulfidzusammensetzung gemäß US 5,768,678 (Beispiel 3) in einer Atmosphäre von 75% Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur für 6 Tage gelagert. Anschließend wurde für jede Probe das Ausmaß der Oxidation des

Mangansulfids an der Oberfläche zu MnO , MnO_2 und MnSO_4 (gemäß den schematischen Reaktionen $\text{MnS} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{MnO}; \text{MnO}_2; \text{MnSO}_4$) durch Messung der Gewichtszunahme bestimmt (Tabelle 1).

5 Tab. 1 Gewichtszunahme nach 6 Tagen

Beispiel	Mangansulfid	Korngröße D50 (μm)	Gewichtszu- nahme (%)
1	Erfindungsgemäßes MnS	4,69	0,2
2	Unbeschichtetes MnS	4,49	25,8 %
	MnS mit 10 % FeS-	7,98	11,1
10	3	Anteil	

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, nimmt das erfundungsgemäß beschichtete Mangansulfid signifikant weniger Feuchtigkeit auf als das unbeschichtete Material oder die 15 Mangansulfidzusammensetzung der US 5,768,678. Damit übereinstimmend ist das erfundungsgemäße Material nach 10 Wochen immer noch ein feines, rieselfähiges Pulver ohne Agglomerate, während sich das unbeschichtete Mangansulfid durch die Feuchtigkeitsaufnahme und Bildung von Braunstein in 20 dieser Zeit zu einem grobkörnigen, dunklen Produkt verändert hat.

Patentansprüche

1. Oberflächenbeschichtetes Mangansulfid, dadurch erhältlich, daß pulverförmiges Mangansulfid vorgelegt wird, ein
5 Beschichtungsmittel, das vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus einem Wachs, einem Ester einer anorganischen oder organischen Säure, einem Öl, einem niedrigschmelzenden Polymer, einem ein- bis mehrwertigen aliphatischem Alkohol mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder
10 Mischungen davon besteht, in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfides, zugegeben wird und die Mischung über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.

15 2. Mangansulfid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige Mangansulfid eine Partikelgröße von 1 bis 200 µm, vorzugsweise 1 bis 10 µm aufweist.

20 3. Mangansulfid nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das niedrigschmelzende Polymer einen Schmelzpunkt unter 150°C aufweist und ein Polyester, Polyamid oder eine polyaliphatische Verbindung ist.

25 4. Mangansulfid nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester der anorganischen Säure ein Phosphorsäureester ist.

30 5. Mangansulfid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphorsäureester Diphenylkresylphosphat oder Triphenylphosphat ist.

35 6. Mangansulfid nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Öl ein paraffinisches Öl oder ein Silikonöl ist.

7. Verfahren zur Herstellung von oberflächenbeschichtetem

Mangansulfid (MnS), dadurch gekennzeichnet, daß pulverförmiges Mangansulfid vorgelegt wird, ein Beschichtungsmittel, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus einem Wachs, einem Ester einer anorganischen oder organischen Säure, einem Öl, einem niedrigschmelzenden Polymer, einem ein- bis mehrwertigen aliphatischem Alkohol mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon besteht, in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfides, zugegeben wird und die Mischung über einen Zeitraum, der ausreichend bemessen ist, eine homogene Mischung zu gewährleisten, vermischt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Mangansulfid eine Partikelgröße von 1 bis 200 μm , vorzugsweise von 1 bis 10 μm aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Mangansulfids, zugegeben wird.

10. Verfahren nach einem der Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester der anorganischen Säure ein Phosphorsäureester ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester der Phosphorsäure Diphenylkresylphosphat oder Triphenylphosphat ist.

12. Verwendung des Mangansulfids gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Additiv zur Verbesserung der Verpresseigenschaften von Pulvermischungen.

13. Verwendung des Mangansulfids gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Additiv zu Sinterpulvern zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit des Sinterformteile.

14. Sinterpulver, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mangansulfid nach einem der Ansprüche 1-6.

5 15. Verfahren zur Herstellung eines Formlings unter Verwendung des Sinterpulvers nach Anspruch 14, das die folgenden Schritte umfaßt:

10 a) Verdichten des Sinterpulvers in einer Sinterform, die eine der Endkontur des fertigen Formteiles entsprechende Innenform besitzt;

15 b) Aufheizen der Grünlinge auf eine Temperatur oberhalb der Verdampfungstemperatur des zur Herstellung des Mangansulfides verwendeten Beschichtungsmittels, und, falls notwendig, Halten der Grünlinge bei dieser Temperatur über einen Zeitraum, der ausreicht, eine vollständige Verdampfung des

15 Beschichtungsmittels zu gewährleisten;

c) Sintern der Grünlinge aus Schritt b);

d) Entnehmen der abgekühlten Formteile aus der Sinterform.

20 16. Formteil, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 00/08626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC 7	C09C3/06	C09C3/08	C09C3/10	C09C3/12
	C22C33/02	B22F3/02		B22F1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C B22F C22C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 264 287 A (HOEGANAES CORP) 20 April 1988 (1988-04-20) page 2, line 7 - line 33 page 2, line 44 - line 56 page 3, line 3 -page 3, line 8 ---	1-16
A	US 5 698 005 A (SCHAPIRA JOSEPH ET AL) 16 December 1997 (1997-12-16) column 1, line 1 -column 3, line 64 ---	1-6
A	US 5 768 678 A (CHOPRA KULDIP ET AL) 16 June 1998 (1998-06-16) cited in the application claims 18-35 ---	12-16

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

10 January 2001

18/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 00/08626

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 900 856 A (GLACIER GMBH DEVA WERKE ; T & N TECHNOLOGY LTD (GB)) 10 March 1999 (1999-03-10) paragraph '0005! - paragraphs '0010!, '0014! ---	12-16
A	US 4 483 905 A (ENGSTROEM ULF F I) 20 November 1984 (1984-11-20) claims 1-6 -----	1, 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 00/08626

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0264287	A 20-04-1988	US 4834800 A	30-05-1989	
		AT 80571 T	15-10-1992	
		AU 605190 B	10-01-1991	
		AU 7980487 A	21-04-1988	
		BR 8705488 A	24-05-1988	
		CA 1318069 A	18-05-1993	
		DE 3781760 A	22-10-1992	
		DE 3781760 T	07-01-1993	
		DK 539487 A	16-04-1988	
		ES 2033868 T	01-04-1993	
		IN 169921 A	11-01-1992	
		JP 1820361 C	27-01-1994	
		JP 5027682 B	22-04-1993	
		JP 63103001 A	07-05-1988	
		KR 9604426 B	03-04-1996	
		ZA 8707536 A	18-04-1988	
US 5698005	A 16-12-1997	FR 2724851 A	29-03-1996	
		AT 165530 T	15-05-1998	
		CA 2159065 A	27-03-1996	
		DE 69502251 D	04-06-1998	
		DE 69502251 T	17-12-1998	
		EP 0702999 A	27-03-1996	
		ES 2115330 T	16-06-1998	
		NO 953784 A	27-03-1996	
US 5768678	A 16-06-1998	NONE		
EP 0900856	A 10-03-1999	NONE		
US 4483905	A 20-11-1984	SE 427434 B	11-04-1983	
		DE 3106976 A	03-12-1981	
		ES 500111 D	01-06-1982	
		ES 8205367 A	01-10-1982	
		FR 2477447 A	11-09-1981	
		GB 2071159 A, B	16-09-1981	
		IT 1135592 B	27-08-1986	
		JP 1597077 C	28-01-1991	
		JP 2010201 B	07-03-1990	
		JP 56136901 A	26-10-1981	
		SE 8001764 A	05-10-1981	

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

International les Aktenzeichen

PCT/EP 00/08626

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C09C3/06 C09C3/08 C09C3/10 C09C3/12 B22F1/00
 C22C33/02 B22F3/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C09C B22F C22C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 264 287 A (HOEGANAES CORP) 20. April 1988 (1988-04-20) Seite 2, Zeile 7 - Zeile 33 Seite 2, Zeile 44 - Zeile 56 Seite 3, Zeile 3 -Seite 3, Zeile 8 ---	1-16
A	US 5 698 005 A (SCHAPIRA JOSEPH ET AL) 16. Dezember 1997 (1997-12-16) Spalte 1, Zeile 1 -Spalte 3, Zeile 64 ---	1-6
A	US 5 768 678 A (CHOPRA KULDIP ET AL) 16. Juni 1998 (1998-06-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 18-35 ---	12-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10. Januar 2001

18/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

INTERNATIONALER ~~R~~UCHENBERICHTInternat...es Aktenzeichen
PCT/EP 00/08626

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 900 856 A (GLACIER GMBH DEVA WERKE ; T & N TECHNOLOGY LTD (GB)) 10. März 1999 (1999-03-10) Absatz '0005! - Absätze '0010!, '0014! ----	12-16
A	US 4 483 905 A (ENGSTROEM ULF F I) 20. November 1984 (1984-11-20) Ansprüche 1-6 -----	1,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/08626

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0264287 A	20-04-1988	US 4834800 A		30-05-1989
		AT 80571 T		15-10-1992
		AU 605190 B		10-01-1991
		AU 7980487 A		21-04-1988
		BR 8705488 A		24-05-1988
		CA 1318069 A		18-05-1993
		DE 3781760 A		22-10-1992
		DE 3781760 T		07-01-1993
		DK 539487 A		16-04-1988
		ES 2033868 T		01-04-1993
		IN 169921 A		11-01-1992
		JP 1820361 C		27-01-1994
		JP 5027682 B		22-04-1993
		JP 63103001 A		07-05-1988
		KR 9604426 B		03-04-1996
		ZA 8707536 A		18-04-1988
US 5698005 A	16-12-1997	FR 2724851 A		29-03-1996
		AT 165530 T		15-05-1998
		CA 2159065 A		27-03-1996
		DE 69502251 D		04-06-1998
		DE 69502251 T		17-12-1998
		EP 0702999 A		27-03-1996
		ES 2115330 T		16-06-1998
		NO 953784 A		27-03-1996
US 5768678 A	16-06-1998	KEINE		
EP 0900856 A	10-03-1999	KEINE		
US 4483905 A	20-11-1984	SE 427434 B		11-04-1983
		DE 3106976 A		03-12-1981
		ES 500111 D		01-06-1982
		ES 8205367 A		01-10-1982
		FR 2477447 A		11-09-1981
		GB 2071159 A, B		16-09-1981
		IT 1135592 B		27-08-1986
		JP 1597077 C		28-01-1991
		JP 2010201 B		07-03-1990
		JP 56136901 A		26-10-1981
		SE 8001764 A		05-10-1981

